



Recovery Technologies of Co and Li from spent lithium-ion cells

Wojciech Moćko¹, Ewa Szmidt²

¹ Instytut Transportu Samochodowego, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa, tel.: 22-43-85-195, fax: 22-43-85-401, e-mail: wojciech.mocko@its.waw.pl

² Instytut Transportu Samochodowego, ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa, tel.: 22-43-85-153, fax: 22-43-85-401, e-mail: wojciech.mocko@its.waw.pl

Abstract

The aim of this work was to review the current status of recycling techniques and technologies concerning spent lithium-ion batteries (LIBs). At first existing types of lithium containing batteries were described, then the major properties of LIBs were discussed. Then all kinds of single recycling processes of the spent LIBs were summarized and some examples of typical combined processes were presented.

Keywords: recycling, lithium-ion batteries, Li recovery

Streszczenie

Technologie odzyskiwania kobaltu oraz litu ze zużytych ogniw litowo-jonowych

Celem podjętej pracy było dokonanie przeglądu aktualnego stanu techniki recyklingu i technologii dotyczących akumulatorów litowo-jonowych (LIBS). W pierwszej kolejności opisano istniejące typy baterii litowych, a następnie omówiono główne właściwości LIBS. Podsumowano wszystkie typy jednoetapowych procesów recyklingu zużytych ogniw litowo-jonowych, a także zaprezentowano kilka obiecujących procesów wieloetapowych.

Słowa kluczowe: recykling, akumulatory litowo-jonowe, odzyskiwanie Li.

1. Wstęp

Baterie wysokiej pojemności zawierające lit (Li), są powszechnie używane jako elektrochemiczne źródła energii w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych. Ogniwa litowe coraz częściej wypierają konwencjonalne systemy, oparte na ciekłym elektrolicie, np. niklowo-kadmowe czy niklowo-wodorkowe [1]. Pierwotne ogniwa litowe zostały wprowadzone na rynek już 25 lat temu, podczas gdy litowe ogniwa wtórne są dostępne komercyjnie od niecałych 10 lat [2-4]. W 2003 roku, baterie litowe w sumie reprezentowały około 28% światowego rynku baterii wielokrotnego ładowania [5]. Gwałtowny wzrost zapotrzebowania na energię spowodował wzrost popytu na ogniwa litowe, a ich wykorzystanie znacząco wzrosło [6], ze względu na obiecujące parametry użytkowe, do których należą: wysoka gęstość energii, wysokie napięcie ogniwa, duża żywotność ogniwa, mały współczynnik samorozładowania oraz szeroki zakres temperatur działania. W konsekwencji wzrosła ilość niebezpiecznych odpadów zawierających metale, wymagających utylizacji. Pojemność składowisk tego rodzaju odpadów jest ograniczona, a koszty ich usuwania bardzo wysokie, zatem wzrost toksyczności strumienia generowanych odpadów, a także zwiększenie świadomości dotyczącej ochrony środowiska, w naturalny sposób doprowadziło do rozwoju programów recyklingu zużytych baterii [7-12]. Recykling głównych komponentów zużytych ogniw stał się korzystnym sposobem na zapobieganie skażeniu środowiska oraz eksploatacji złóż naturalnych [13,14]. Szeroko pojęta troska o środowisko naturalne, zaowocowała również na całym świecie ostrzejszymi regulacjami prawnymi dotyczącymi miejsca przechowywania niebezpiecznych pozostałości zawierających metale ciężkie, takich jak zużyte baterie i ogniwa (w tym również litowe) oraz sposobów ich przetwarzania. Litowo-jonowe ogniwa wtórne (LIBs) zawierają metale ciężkie, komponenty organiczne oraz tworzywa sztuczne w proporcjach: 5-20% kobaltu (Co), 5-21%

niku (Ni), 5-7% Li, 15% substancji organicznych oraz 7% tworzyw sztucznych. Skład ten może się nieco różnić w zależności od producenta [15]. Typowy skład LIBs przedstawiono w tabeli 1.1 [5].

Tabela 1.1 Skład chemiczny typowej baterii litowo-jonowej wielokrotnego ładowania

Składnik	Zawartość [%]
LiCoO ₂	27,5
stal/Ni	24,5
Cu/Al	14,5
węgiel	16
elektrolit	3,5
polimery	14

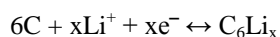
Zgodnie z danymi literaturowymi [6], LIBs zawierają 36±9% (w/w) Co, wyłączając tworzywa sztuczne oraz metalowe osłony. Materiał katody (najczęściej LiCoO₂) zwykle jest naniesiony na folię aluminiową, za pomocą spoiwa adhezyjnego, takiego jak polifluorek winylidenu (PVDF), chemicznie stabilnego i posiadającego bardzo dobre właściwości mechaniczne.

Z punktu widzenia ochrony środowiska, odzysk głównych komponentów lub wartościowych zasobów oraz zabezpieczenie surowców naturalnych poprzez recykling zużytych LIBs, jest bardzo pożądany a jego znaczenie będzie w przyszłości rosło [15, 15-17]. Dla producentów akumulatorów, odzyskiwanie materiałów z zużytych baterii i wykorzystywanie ich do produkcji nowych jednostek jest niezwykle interesującą alternatywą [18]. Recykling LIBs napotyka dwa problemy: usuwanie szkodliwych odpadów oraz zapobieganie wybuchowi baterii podczas procesu recyklingu [5], gdyż w przeciwieństwie do innych typów baterii, LIBs często wybuchają podczas procesów przetwarzania, z powodu gwałtownego utleniania metalicznego litu, odzyskiwanego podczas recyklingu metali z zużytych baterii. Proces recyklingu powinien redukować objętość ścinków, powstałych po rozdrobieniu baterii, odseparować poszczególne komponenty zużytych baterii oraz wzbogacać odzyskiwane metale i eliminować lub redukować ryzyko zanieczyszczenia środowiska.

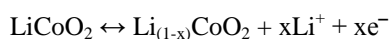
2. Struktura LIBs.

Baterie litowe dzielą się na dwie główne grupy. Pierwsza z nich to tzw. pierwotne baterie litowe jednorazowego ładowania, natomiast druga, to ogniwa posiadające zdolność do wielokrotnego ładowania, nazywane wtórnymi ogniwami litowo-jonowymi (LIBs) [19]. Zawierają one katodę, anodę, organiczny elektrolit oraz separator. Między obydwoimi grupami istnieje jeszcze jedna istotna różnica. W bateriach pierwotnych stosuje się metaliczny Li jako katodę, w związku z czym nie zawierają toksycznych metali, jednakże istnieje ryzyko zetknięcia się reaktywnego Li z powietrzem lub jego mieszaniną z parą wodną, czego następstwem jest korozja ogniwa. Natomiast baterie litowo-jonowe wielokrotnego ładowania nie zawierają metalicznego litu. Większość systemów litowo-jonowych opiera się na materiałach w rodzaju LiXMa₂ (np. LiCoO₂, LiNiO₂ oraz LiMn₂O₄) jako elektrodzie dodatniej. LiCoO₂ jest popularnym materiałem, stosowanym jako aktywny materiał katody, dla niemal wszystkich komercyjnych LIBs, z uwagi na jego odpowiednie charakterystyki, takie jak duża gęstość energii, łatwość wytwarzania, itp. Materiał ten ma również kilka niekorzystnych cech, takich jak wysoki koszt, ograniczone zasoby Co, toksyczność i inne. Reakcje elektrochemiczne zachodzące na elektrodach podczas procesu ładowania mogą być w uproszczeniu przedstawione jako [23]:

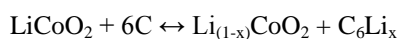
Katodowa:



Anodowa:



Bieg reakcji w przeciwną stronę oznacza rozładowywanie. Energia jest magazynowana w bateriach dzięki przemieszczaniu się jonów Li z katody do anody (proces ładowania) oraz na odwrót podczas rozładowywania, zgodnie z równaniem:



Anodą jest folia miedziana, pokryta mieszaniną grafityzowanego węgla, przewodnika, spoiwa PVDF i innych dodatków [20]. LIBs zawierają toksyczny i łatwopalny elektrolit, a także ciecz organiczną z rozpuszczonymi związkami w rodzaju LiClO_4 , LiBF_4 i LiPF_4 [15, 21].

3. Recykling LIBs

Zużyte akumulatory należy poddać różnorodnym procesom, prowadzącym do ich rozdrobnienia, takich jak: usunięcie izolacji, zdjęcie powłok, rozkruszenie, przesianie przez sita oraz oddzielenie materiału katodowego od reszty materiałów. Następnie, z materiałów katodowych odzyskiwany jest Co, Li oraz niekiedy inne metale, w serii specjalistycznych, dedykowanych procesów.

Należy tu podkreślić rolę środków ostrożności, w przypadku gdy LIBs są demontowane manualnie. Demontaż taki zawiera kilka etapów. Po pierwsze plastikowe obudowy baterii są zdejmowane za pomocą małego noża lub/i śrubokręta, po drugie w celu usunięcia metalowej pokrywy okrywającej baterie zanurza się je w ciekłym azocie na ok. 4 minuty a następnie mocuje na tokarce. Metoda ta została wprowadzona ze względów bezpieczeństwa. Metalowa pokrywa zostaje przecięta piłą, w celu zdemontowania wnętrza baterii, które wykonuje się szczypcami. Następnie elektrody poddaje się suszeniu w 60°C przez 24 h. Wszystkie wymienione etapy wykonywane są w okularach ochronnych, rękawiczkach oraz maskach gazowych.

Procesy recyklingu można podzielić na dwie główne klasy. Są to procesy fizyczne i chemiczne, stosowane łącznie lub osobno w celu utylizacji bądź odzysku Co, Li oraz innych komponentów zużytych LIBs [22]. Procesy fizyczne polegają głównie na procesach mechanicznych, obróbce termicznej, procesach mechanochemicznych oraz rozpuszczaniu. Procesy chemiczne opierają się na ługowaniu kwasem lub zasadą, bioługowaniu, ekstrakcji rozpuszczalnikiem, strącaniu oraz procesach elektrochemicznych. Jednoetapowy proces recyklingu może jedynie dokonać określenia przeznaczenia pojedynczego komponentu poddawanego recyklingowi, lub może być zaledwie etapem w całym procesie przetwarzania zużytych LIBs. Dlatego też niezbędna jest odpowiednia kombinacja procesów jednostkowych aby móc odzyskiwać choćby główne komponenty LIBs. Ponowna synteza materiałów elektrod lub synteza innych materiałów pozyskanych z zużytych baterii, są przedmiotem wielu badań. Mimo, że wiele z nich uwieńczonych jest sukcesami, jednak większość jest w dalszym ciągu pilotażowych lub w skali laboratoryjnej [23,24].

Najważniejszymi kwestiami w procesie mechanicznej obróbki zużytych LIBs jest bezpieczeństwo i minimalizacja ilości powstających odpadów, z uwagi na możliwość osadzania się metalicznego Li na anodzie w wyniku przeładowania, a także z powodu energicznego utleniania Li metalicznego w obecności powietrza lub pary wodnej, podczas obróbki mechanicznej. Metody fizyczne mają na celu rozdzielanie różnych materiałów zużytych LIBs, wykorzystując różnice w ich właściwościach, takich jak gęstość, przewodność, oddziaływania magnetyczne, itp. [25]. Obróbka termiczna jest zwykle powiązana z produkcją stali, stopów ferromagnetycznych oraz innych stopów metalicznych. Procesy mechanochemiczne (MC) używane są do mielenia, które powoduje uszkodzenia w strukturze krystalicznej elektrody LiCoO_2 , ułatwiające proces ługowania kwasem użytecznych metali (Li, Co) w temperaturze pokojowej [26-28]. Metody opierające się na różnicach w rozpuszczalności stosowane są w celu oddzielenia medium adhezyjnego PVDF, za pomocą specjalnych odczynników organicznych. PVDF występuje w obu elektrodach, a do rozpuszczalnika przechodzi również LiCoO_2 , co umożliwia łatwe i efektywne odzyskiwanie soli litu z elektrod [10].

Procesy chemiczne są powiązane z ługowaniem w kwasach lub zasadach oraz oczyszczania roztworów w celu otrzymania frakcji zawierającej odpowiednie metale. Recykling tzw. chemiczny zazwyczaj zawiera ługowanie kwasem lub zasadą, chemiczne strącanie, filtrację, ekstrakcję i inne procesy podobnego typu. Celem zastosowania ługowania jest przeprowadzenie metali do roztworu. W roztworze, metale mogą być odzyskiwane metodą strącania, poprzez zmianę pH roztworu, dodanie reaktywnego składnika lub też poprzez elektrolizę. Roztwór może być także rozdzielany poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym, który łączy się z jonami metali, oddzielając je w ten sposób od części wodnej roztworu. Metale rozdzielone metodą ekstrakcji mogą być w późniejszym etapie odzyskiwane poprzez strącanie lub elektrolizę.

Ponowna synteza lub regeneracja materiału katody - LiCoO_2 używany jest jako materiał katodowy w niemal wszystkich rozwiązaniach komercyjnych, z uwagi na swoje świetne parametry użytkowe, ma jednak kilka niepożądanых cech, takich jak wysoki koszt, ograniczone zasoby kobaltu, toksyczność. Biorąc powyższe wady pod uwagę, idea regenerowania katod LiCoO_2 obiecuje wiele korzyści, na przykład może stanowić alternatywne źródło Co, zmniejszając jednocześnie zanieczyszczenie środowiska tym pierwiastkiem. Obecnie regeneracja zużytych katod z LiCoO_2 jest jednym z najbardziej opłacalnych form odzyskiwania zużytych LIBs. Wiele prac

poświęcanych jest temu problemowi, jak również doskonaleniu technik odzysku metali z zużytych katod lub ich regenerowaniu.

Contestabile i współpracownicy [10] badali laboratoryjny proces, w którym recyklat w postaci wodorotlenku kobaltu użyto do syntezy tlenku litowo-kobaltowego, jako kandydata na materiał katodowy do produkcji komercyjnych LIBs. Badania parametrów użytkowych oraz właściwości fizykochemicznych takich elektrod wykazały, iż spełniają one warunki narzucane katodom LiCoO_2 w komercyjnych bateriach litowo-jonowych.

Istnieją również doniesienia o otrzymywaniu LiCoO_2 dzięki reakcji hydrotermalnej [29-32]. Kim i inni [29] stwierdzili, że materiał katodowy LiCoO_2 może być odświeżany i odzyskiwany z zużytych elektrod litowych, zawierających LiCoO_2 , węgiel, spoiwo, aluminiowy kolektor prądu oraz separator – w jednostopniowej syntezie, wykorzystującej proces hydrotermalny. Reakcję przeprowadzono w stężonym LiOH w 200°C , bez żadnej procedury rozdrabniającej. Ta technologia może być efektywnym sposobem recyklingu zużytych LIBs. Jej mechanizm w pełni opiera się na schemacie „rozpuszczanie - strącanie”.

Charakterystykę komponentów metalicznych LIBs opisano w literaturze [1,16,23,33]. Wynika z niej, że Cu, Al, Co, Mn i Li są głównymi składnikami poddawanyemu rozdzielaniu, a Co i Li z uwagi na ich względnie wysoką cenę, są poddawane recyklingowi. Zazwyczaj, stosuje się w tym celu kilka typów procesów, połączonych w jeden ciąg technologiczny, ponieważ żaden z nich pojedynczo nie jest w stanie sprostać wymaganiom stawianym recyklingowi LIBs. Poniżej opisano kilka najbardziej typowych połączeń procesów jednostkowych.

4. Recykling LIBs wieloetapowy

4.1. Połączenie kruszenia, ługowania kwasem, obróbki termicznej oraz chemicznego strącania

Castillo z zespołem [1] opracował łączony proces, oparty na prostych oraz przyjaznych środowisku czynnościach, mających na celu obróbkę oraz recykling zużytych LIBs. Działa on w oparciu o selektywne rozpuszczanie w rozcieńczonym kwasie (HNO_3 , $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T=80^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ h}$), dalszej obróbce chemicznej filtratu oraz obróbce termicznej stałych pozostałości. Po pierwszej filtracji możliwe jest odzyskanie 100% Li i 95% Mn. W następnym etapie strąca się wodorotlenki manganu, przy $\text{pH}=10$, za pomocą NaOH . Takie warunki zapewniają rozdzielanie Li i Mn z dobrą efektywnością. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ bardzo łatwo jest oddzielany od reszty składników przez filtrację. Reszta jonów alkalicznych (Li^+ , Na^+) rozdzielana jest w ostatnim etapie. Pozostałości stałe, zawierające mieszaninę wodorotlenków żelaza, kobaltu i niklu, a także ślady $\text{Mn}(\text{OH})_2$, wprowadza się do pieca mufłowego w temperaturze 500°C , na 2 h, w celu usunięcia węgla oraz komponentów organicznych. Pochodzący z tego procesu stop może być używany bezpośrednio w przemyśle metalurgicznym do wzbogacania innych stopów. Metoda ta wymaga bardzo prostego sprzętu i może być dostosowana do potrzeb i skali komercyjnej. Jest również bezpieczna, ekonomiczna i pozwala na odzyskanie maksymalnej ilości surowców z baterii, jaka jest możliwa. Biorąc pod uwagę szacunkowe ilości dostępnych na rynku zużytych baterii w przyszłych latach, metoda ta ma duże szanse na komercyjny sukces.

4.2. Połączenie procesów mechanicznych, termicznych, hydrometalurgicznych oraz typu zol-żel

Lee i Rhee [5] zaprezentowali schemat odzyskiwania Co i Li z zużytych LIBs, oraz syntezy LiCoO_2 z roztworu po ługowaniu. Spośród wielu metod syntezy LiCoO_2 , proces z amorficznym cytrynianem (ACP) [34] zapewnia uzyskanie proszków o odpowiedniej powierzchni właściwej oraz precyzyjnej stechiometrii. Po ługowaniu zużytego LiCoO_2 kwasem azotowym, stosunek molowy Li do Co w roztworze ługu jest ustalany na 1:1, poprzez dodawanie świeżego azotanu litu. Następnie dodawany jest 1M roztwór kwasu cytrynowego w celu wytworzenia prekursora żelowania. Otrzymany prekursor jest następnie poddawany kalcynacji w 950°C przez 24 h. Jako produkt otrzymuje się czysty, krystaliczny LiCoO_2 .

4.3. Połączenie demontażu, ługowania kwasem, chemicznego strącania oraz ekstrakcji rozpuszczalnikiem

Dorella i Mansur [6,33] badali metodę hydrometalurgiczną, składającą się z następujących elementów skupiających się na odzyskiwaniu Co, oraz oddzieleniu głównych cząstek metalicznych (Al, Co, Pb, Li) z zużytych LIBs: (a) manualny demontaż, zastosowany w celu oddzielenia skrawków żelaznych tworzyw sztucznych oraz opiłków z baterii, zawierających między innymi Co, (b) manualne oddzielenie anody/katody od reszty baterii, mające na celu oddzielenie Pb, (c) ługowanie 6% kwasem siarkowym oraz 0-4% nadtlenkiem wodoru, w celu przeniesienia metali do roztworu, (d) chemiczne strącanie Al wodorotlenkiem amonowym, wybranym w celu uniknięcia wprowadzenia dodatkowych jonów metali do układu, (e) ekstrakcja przy użyciu rozpuszczalnika Cyanex 272 (kwas [bis(2,2,4-trimetylopentylo) fosfinowy]), w celu oddzielenia Co od Li.

4.4. Połączenie mechanicznego demontażu oraz rozdziału, obróbka elektrochemiczna oraz termiczna

Ra i Han [35] opracowali proces odzyskiwania i regeneracji zubożonych katod LiCoO_2 z zużytych LIBs podczas pojedynczego kroku, z wykorzystaniem technologii Etoile-Rebatt. Procedura recyklingu zawiera 5 podstawowych etapów: demontaż, rozładowanie, rozdzielanie, odłączanie oraz działania z zakresu recyklingu. Po zdemontowaniu odpowiednich elementów baterii, ogniwa są namaczone w solance oraz całkowicie rozładowywane dla bezpieczeństwa procesu. Następnie elementy ogniwa, takie jak anoda, separator, elektrolit oraz katoda są rozdzielane. Z katody zdejmowany jest osad, rozpuszczany w 4M LiOH i KOH, następnie do roztworu zanurzane są elektrody platynowe, na których osadza się produkt czyli rozpuszczony uprzednio LiCoO_2 . Uzyskany recyklat LiCoO_2 jest następnie płukany w podwójnie destylowanej wodzie i suszony w 80°C przez 10 h. Zastosowanie opisanej metody regeneracji oraz odzyskiwania zubożonego LiCoO_2 , pozwala na uzyskanie produktu posiadającego obiecujące parametry pojemnościowe i dużą stabilność podczas 50 cykli ładowania/rozładowywania.

4.5. Połączenie demontażu, chemicznego osadzania oraz ekstrakcji rozpuszczalnikiem

Nan i inni [16] opracowali proces hydrometalurgicznego recyklingu wartościowych metali, bazując na własnym urządzeniu laboratoryjnym do demontażu. Jednocześnie badali oni wpływ ekstrakcji rozpuszczalnikiem na odzyskiwanie Cu i Co. Całkowity proces recyklingu obejmuje demontaż zużytych LIBs, odzysk Co, Cu i Li przy użyciu chemicznego osadzania i ekstrakcji rozpuszczalnikiem, a na koniec ponowne użycie odzyskanych składników do syntezy LiCoO_2 , jako katody. Dzięki tej metodzie możliwe jest odzyskanie około 97% Co oraz ponad 97% Cu. Katoda z LiCoO_2 również została z powodzeniem zsyntezowana, przy użyciu Co i Li jako prekursorów. Należy tu podkreślić, że również inne materiały katod mogą być odzyskiwane tą metodą, np. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ oraz $\text{Li}(\text{MnNiCo})\text{O}_2$, ponieważ w komercyjnych LIBs katodą nie zawsze jest czysty LiCoO_2 . Mimo, że te dodatkowe związki są zanieczyszczeniami jeśli produkty odzysku mają być używane jako reagenty chemiczne, to mogą również być użyte jako pożądane dodatki w syntezie materiałów katodowych do nowoczesnych LIBs. Dlatego też opisany proces może się okazać realny i możliwy do przeniesienia na skalę przemysłową, do recyklingu zużytych LIBs.

4.6. Połączenie demontażu, ługowania kwasem, ekstrakcji rozpuszczalnikiem oraz chemicznego strącania

Zhang i inni [23] opracowali proces hydrometalurgiczny w celu oddzielania i odzyskiwania Co i Li z baterii litowo-jonowych. Proces ten zawiera przede wszystkim: (a) ługowanie materiału anody kwasem solnym 4M w temp. 80°C ; (b) oddzielenie Co od Li podczas ekstrakcji przy $\text{pH}=6,7$; (c) wytrącanie Li w postaci węglanu w temp. 100°C . Materiał anody, zawierający głównie LiCoO_2 oraz niewielkie zawartości substancji z organicznych i pyłu węglowego rozproszonych na folii aluminiowej, zostają w pierwszym etapie zdrapane folii i poddane ługowaniu. Roztwór ługu oraz nierozpuszczalne pozostałości zostają rozdzielone przez filtrację. Ekstrakcję przeprowadza w temperaturze otoczenia, poprzez mechaniczne wytrząsanie faz organicznej i wodnej przez 30 minut. pH roztworu ustala się przy pomocy stężonego roztworu wodorotlenku sodu. Strącanie następuje po dodaniu nasyconego roztworu węglanu sodu. W takich warunkach możliwe jest wyekstrahowanie ponad 99% Co i Li. Czystość odzyskiwanego kobaltu wynosi 99,99% lub nawet więcej. Odzysk Li kształtuje się na poziomie około 80%.

4.7. Połączenie ługowania, ekstrakcji rozpuszczalnikiem oraz elektrolitycznego otrzymywania metali

Lupi i Pasquali [18] opracowali własny hydrometalurgiczny proces obejmujący recykling baterii litowo-jonowych oraz litowo-polimerowych, zawierających tlenek litowo/kobaltowo/niklowy ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, $0 < x < 1$) jako jeden z materiałów katodowych. Praca ta skupia się na otrzymywaniu Ni wysokiej czystości, metodami elektrochemicznymi. Składowymi procesy są: ługowanie osadu pochodzącego z katody, oddzielenie Co i Ni za pomocą ekstrakcji modyfikowanym Cyanexem 272 w nafcie, odzysk Ni metalicznego metodą elektrochemiczną, przy stałej gęstości prądu oraz odzysk Ni w postaci proszkowej za pomocą elektrolizy przy stałej wartości potencjału, przeprowadzonej w częściowo zubożonym elektrolicie.

4.8. Połączenie mechanicznego szatkowania, ekstrakcji elektrolitycznej, rozpuszczania elektrody oraz elektrochemicznej redukcji kobaltu

Lain [11] opracował nowatorski proces recyklingu ogniw i baterii litowo-jonowych. Proces opracowano z myślą o osiągnięciu jak najwyższych korzyści ekonomicznych, w związku z tym ma on na celu odzyskiwanie wszystkich komponentów ogniwa, i to w temperaturze otoczenia. Składa się on z czterech głównych etapów: mechanicznego szatkowania, ekstrakcji elektrolitycznej, rozpuszczania elektrod oraz redukcji Co. Po pierwsze, ogniwa są poddawane szatkowaniu w suchej, obojętnej atmosferze, w celu uniknięcia ekspozycji wrażliwych części ogniw na parę wodną, która spowodowałaby hydrolizę elektrolitu, a także uniknięcia krótkich spięć, gwałtownych w kontakcie z tlenem. Po drugie, ciekły elektrolit, zdyspergowany w przestrzeni porów elektrod i separatora, jest usuwany poprzez zanurzenie tych elementów w odpowiednim rozpuszczalniku przez kilka godzin. Po oddzieleniu od pozostałości stałych, rozpuszczalnik może być odzyskany poprzez odparowanie przy obniżonym ciśnieniu, pozostawiając w naczyniu reakcyjnym czysty elektrolit. Wymagania tego procesu są takie, że punkt wrzenia rozpuszczalnika przy obniżonym ciśnieniu znajduje się poniżej temperatury rozkładu soli litowych (~80°C) oraz że materiał występuje w stanie bezwodnym. Po trzecie, elementy ogniw są zanurzane w rozpuszczalniku, który jest mieszany i ogrzewany do temperatury około 50°C. Spoiwo rozpuszcza się, oddzielając cząstki elektrody od folii aluminiowej, miedzi, stali i tworzywa sztucznego. Elementy elektrody są filtrowane z roztworu spoiwa, który jest z kolei zagęszczany w celu odzyskania jak największej ilości rozpuszczalnika do ponownego użycia. Po czwarte, pozostałe elementy elektrod, takie jak tlenki litowo-kobaltowe oraz jeden lub więcej typów węgla, muszą być oddzielone. Li i Co poddaje się redukcji elektrochemicznej, w celu uniknięcia wprowadzania do układu dodatkowych związków chemicznych. Po procesie Co (III) zostaje zredukowany do Co(II), natomiast Li zostaje przeniesiony do roztworu. Tlen, powstający po procesie redukcji jest w praktyce produkowany na elektrodzie pomocniczej. Daje to uproszczone równanie reakcji elektrodowych:



Wodny roztwór wodorotlenku litu jest używany jako elektrolit, a grafit jako odbiornik prądu.

4.9. Połączenie rozpuszczania, obróbki termicznej, ługowania kwasem oraz chemicznego strącania

Tong i inni [36] badali proces służący do recyklingu LiCoO₂, w którym węglanu propylenu używa się jako rozpuszczalnika do odzyskiwania elektrolitu, natomiast NMP (N-metylo-2-pirolidon) jako rozpuszczalnika do oddzielania aktywnych materiałów z elektrod (w temp. 70°C). Pył węglowy był usuwany poprzez obróbkę termiczną. Składniki zawierające Co były rozpuszczane w kwasie solnym oraz odzyskiwane w postaci wodorotlenku kobaltu. Otrzymany wodorotlenek kobaltu używany był jako substrat do syntezy LiCoO₂. Odzysk Co kształtował się na poziomie ok. 99%. Badania ponownie zsyntezowanego LiCoO₂ pokazały, że proces ma wartość praktyczną.

4.10. Połączenie demontażu, kruszenia, kalcynacji i ługowania

Li i inni [37] opracowali kilkietapowy proces odzyskiwania najbardziej wartościowych metali z zużytych ogniw litowo-jonowych (folia Cu, Al oraz Co i Li), za pomocą znacznie łagodniejszego kwasu niż te najczęściej używane, na przykład HCl, H₂SO₄, HNO₃, które w trakcie procesów ługowania powodują wydzielanie odpowiednio Cl₂, SO₃ oraz NO_x. Kwas cytrynowy C₆H₈O₇·H₂O 1,25M, używany wraz z 1% roztworem H₂O₂ umożliwia przeprowadzenie procesu ługowania bez wydzielania szkodliwych gazów. Kwas cytrynowy jest rozpuszczalny w wodzie i biodegradowalny. Jest to ważna cecha, mogąca potencjalnie upraszczać procedury zagospodarowania i utylizacji odpadów po procesie recyklingu. Etapy procesu obejmują: rozładowanie ogniw (przypadkowe zetknięcie katody i anody podczas demontażu mogłoby spowodować spięcie lub samozapłon), demontaż w celu oddzielenia elektrod od reszty baterii, kruszenie materiału elektrod, zanurzenie w NMP przez 1 h, 100°C, filtracja roztworu, kalcynacja materiału elektrod w 700°C, przez 5 h, mielenie LiCoO₂, Co₃O₄ przez 2 h, ługowanie kwasem, filtracja. Jako produkt końcowy otrzymuje się roztwór jonów Co i Li. Demontaż LIBs odbywa się ręcznie, za pomocą małego noża lub śrubokręta, a następnie za pomocą piły usuwana jest zewnętrzna metalowa powłoka. Wyjęte z obudowy elektrody są rozwijane a następnie zanurzane w roztworze NMP. Dzięki temu materiał aktywny elektrod zostaje efektywnie oddzielony od nośnika jakim jest odpowiednio: folia aluminiowa lub miedziana. Folie pozostają po procesie nieuszkodzone a NMP nadaje się do ponownego użycia. Po wysuszeniu materiału elektrodowego niezbędna jest jego kalcynacja w celu usunięcia węgla oraz spoiwa PVDF. Aby zwiększyć efektywność procesu ługowania, wysuszony materiał poddaje się mieleniu w młynie planetarnym. Ługowanie kwasem cytrynowym przeprowadzone jest w temperaturze 90°C, przy stosunku S:L

20g/L, w czasie 30 min. Tą metodą możliwe jest odzyskiwanie Co i Li na poziomie odpowiednio 90% oraz niemal 100%.

5. Podsumowanie

Obecnie, większość badań nad recyklingiem LIBs koncentruje się na odzyskiwaniu wartościowych metali, takich jak Co, Ni i Li z elektrod, ponieważ Co jest rzadki, a Li i Ni są kosztowne. Badania nad odzyskiwaniem lub utylizacją reszty materiałów, takich jak grafit czy elektrolit są nieliczne, choć powinny być przeprowadzane. W tabeli 5.1 przedstawiono typy procesów fizykochemicznych prowadzących do odzyskiwania poszczególnych komponentów zużytych LIBs. Wśród nich przeważają procesy metalurgiczne, zatem rozwój technologii recyklingu, odzysku i utylizacji baterii litowo-jonowych, musi iść w parze z rozwojem technologii metalurgicznych. Szczególnie technologie metalurgiczne z użyciem mikroorganizmów zdają się być obiecujące na polu przetwarzania materiałów ogniw. Niestety pojawiają się jedynie nieliczne wzmianki dotyczące recyklingu LIBs przy pomocy mikroorganizmów. Fakt, że technologie produkcji LIBs zmieniają się z czasem implikuje zmianę składu materiałów elektrod i elektrolitu, co oznacza, że badania nad recyklingiem LIBs również będą ulegać modyfikacjom zgodnie ze zmieniającym się rynkiem oferowanych rozwiązań technologicznych LIBs. Dynamicznie rozwijający się rynek baterii litowo-jonowych oraz litowo-polimerowych powoduje ciągle pojawianie się nowych problemów do rozwiązania, zwłaszcza obróbka zużytych elektrod będzie jednym z głównych tematów prac badawczych poświęconych recyklingowi LIBs. W przyszłości cenne będą technologie poświęcone odzyskiwaniu nie tylko cennych metali z elektrod, jak do tej pory, ale również odzyskiwaniu lub utylizacji reszty materiałów z zużytych baterii, szkodliwych dla środowiska naturalnego.

Tabela 5.1 Podsumowanie typu zastosowanego procesu recyklingu w zależności od rodzaju komponentu i składnika baterii litowo-jonowych

Komponenty	Składniki	Typ procesu	literatura
Osłony	Fe	Procesy mechaniczne, obróbka termiczna	[1,14,15,33]
	Tworzywo sztuczne	Procesy mechaniczne	[15,33]
Folia	Al (katoda)	Procesy mechaniczne, ługowanie kwasem, chemiczne strącanie	[15,33]
	Cu (anoda)	Procesy mechaniczne	[15]
	C	Procesy mechaniczne, obróbka termiczna	[1,15,36]
Czynnik adhezyjny	PVDF	Obróbka termiczna	[1,5]
Elektrolit	(ciecz organiczna LiPF ₆ , LiBF ₆ , LiClO ₄)	Obróbka termiczna, ekstrakcja rozpuszczalnikiem	[1]
Katoda	Co	Procesy mechanochemiczne, rozpuszczanie, chemiczne strącanie, ługowanie kwasem, bioługowanie, procesy elektrochemiczne, obróbka termiczna, ekstrakcja	[1,5,6,10,11,14,23,27,28, 33,36, 38-42]
	Li	Procesy mechanochemiczne, rozpuszczanie, ługowanie kwasem, bioługowanie, obróbka termiczna, ekstrakcja	[1,5,6,10,11,14,23,27,28, 33,36,38-42]
	Ni	Procesy mechanochemiczne, chemiczne strącanie, procesy elektrochemiczne	[1,18,28]
	Mn	Chemiczne strącanie	[1]

Literatura

1. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, "Advances in the recovering of spent lithium battery compounds", J. Portal, J. Power Sources 112, 247-254 (2002).Reference 2
2. C. Vincent, "Lithium batteries", IEE Rev. 45 (2), 65-68 (1999)

3. C. Vincent, "Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009", *Solid State Ion.* 134, 159-167 (2000)
4. Y. Nishi, "Lithium ion secondary batteries: Past 10 years and the future", *J. Power Sources* 100, 101-106 (2001).
5. C.K. Lee, K.I. Rhee, "Preparation of LiCO_2 from spent lithium ion batteries", *J. Power Sources* 109, 17-21 (2002).
6. D.P. Mantuano, G. Dorella, R.C.A. Elias, M.B. Mansur, "Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272", *J. Power Sources* 159, 1510-1518 (2006).
7. J.P. Guptill, in: *Proceeding of the Fifth International Seminar on Battery Waste Management*, Vol. 5, Deerfield Beach, FL., USA, pp.1-10, Nov. 1993.
8. S. Kawakami, K.K. Canon, *Japan Eur. Pat. Appl.* EP 613198 A1, 31, pp. 1-17, August 1994.
9. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, "A laboratory-scale lithium battery recycling process", *J. Power Sources* 83, 75-78 (1999).
10. M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, "A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process", *J. Power Sources* 92, 65-69 (2001).
11. M.J. Lain, "Recycling of lithium ion cells and batteries", *J. Power Sources* 97/98, 736-738 (2001).
12. F. Ansart, S. Castillo, C. Laberty-Robert, M. Pellizon-Birelli, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", in: *Proceedings of the Congress Gaston Plante*, CNAM, Paris, pp. 1-5, October 2000.
13. B. Mortgat, *Environ. Tech.* 183, 20-26 (1999).
14. B. Mortgat, *Environ. Tech.* 193, 41-44 (2000).
15. S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, Y.H. Kim, "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes", *Hydrometallurgy* 79, 172-181 (2005).
16. J. Nan, D. Han, X. Zuo, "Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction", *J. Power Sources* 152, 278-284 (2005).
17. M. Bahgat, F.E. Farghaly, S.M. Abdel Basir, O.A. Fouad, "Synthesis, characterization and magnetic properties of microcrystalline lithium cobalt ferrite from spent lithium-ion batteries", *J. Mater. Process. Tech.* 183, 117-121 (2007).
18. C. Lupi, M. Pasquali, "Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries", *Miner. Eng.* 16, 537-542 (2003).
19. A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenioro, "Recycling of batteries: a review of current processes and technologies", *J. Power Sources* 130, 291-298 (2004).
20. J. Xu, H.R. Thomas, R.B. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", *J. Power Sources* 177, 512-527 (2008).
21. Q. Wu, W. Lu, J. Prakash, "Characterization of a commercial size cylindrical Li-ion cell with a reference electrode", *J. Power Sources* 88 (2), 237-242 (2000).
22. Jinqiu Xu, H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, Bo Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", *Journal of Power Sources*, 177, Issue 2, 512-527 (2008).
23. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries", *Hydrometallurgy* 47, 259-271 (1998).
24. S. Kawakami, K.K. Canon, *Japan Eur. Pat. Appl.* EP 613198 A1, 31 August 1994.

25. J.A.S. Ten'orio, D.C. Oliveira, A.P. Chaves, "Carbon-zinc batteries treatment by ore processing methods", in: Proceedings of the Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'99), vol. II, TMS, pp. 1153–1160 (1999).
 26. Y. Tanaka, Q. Zhang, F. Saito, "Synthesis of spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ with an aid of mechanochemical treatment", Powder Technol. 132, 74–80 (2003).
 27. S. Saeki, J. Lee, Q.W. Zhang, F. Saito, "Co-grinding LiCoO_2 with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product", Int. J. Miner. Process. 74S, S373–S378 (2004).
 28. Zhang F.Q., J. Lu, F. Saito, C. Nagata, Y. Ito, "Room temperature acid extraction of Co from $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_0.8\text{O}_2$ scrap by a mechanochemical treatment", Adv. Power Technol. 11, 353–359 (2000).
 29. D.S. Kim, J.S. Sohn, C.K. Lee, J.H. Lee, K.S. Hanc, Y.I. Lee, "Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries", J. Power Sources 132, 145–149 (2004).
 30. K.S. Han, S.W. Song, T. Watanabe, M. Yoshimura, "Single-step fabrication of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_x$ and LiCoO_2 films by soft solution-processing at 20–200 degrees C", Solid State Ionics 135, 273–276 (2000).
 31. T.Watanabe, H. Uono, S.W. Song, K.S. Han, M. Yoshimura, "Direct Fabrication of LiCoO_2 Films on Various Substrates in Flowing Aqueous Solutions at 150 °C", J. Solid State Chem. 162, 364–370 (2001).
 32. K.S. Han, S.W. Song, S. Tsurimoto, H. Fujita, I. Sasagawa, K.H. Choi, H.K. Kang, M. Yoshimura, "Soft Solution Processing for direct fabrication of LiMO_2 ($M=\text{Ni}$ and Co) film", Solid State Ionics 151, 11–18 (2002).
 33. G. Dorella, M.B. Mansur, "A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues", J. Power Sources 170, 210–215 (2007).
 34. Churl Kyoung Lee and Hun-Joon Sohn, *Electrocatalytic Performance of Pb-Ru Pyrochlore Prepared by the Amorphous Citrate Precursor Method for Bifunctional Air Electrodes*, METALS AND MATERIALS International, Vol. 8, No. 2 pp. 215–219 (2002).
 35. D. Ra, K. Han, "Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology", J. Power Sources 163, 284–288 (2006).
 36. D. Tong, Q. Lai, X. Ji, Chinese J. Chem. Ind. Eng. (China) 56, 1967–1970, (2005) (in Chinese).
 37. Li Li, Jing Gea, Feng Wua, Renjie Chena, Shi Chena, Borong Wua, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", Journal of Hazardous Materials 176, 288–293 (2010).
 38. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, "Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*", Waste Manage. 28, 333–338 (2008).
 39. H. Brandl, M.A. Faramarzi, "Microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste", Particuology (China) 4, 93–97 (2006).
 40. D. Han, J. Nan, "Advances on the recycling and reusing of spent batteries", Chin. J. Power Sources 29, 128–131 (2005) (in Chinese).
 41. J.R. Lin, C.Fan, I.L.Chang, J.Y.Shiu, Clean process of recovering metals from waste lithium-ion batteries. US Patent 65514311 (2003).
 42. T.Tanii, S. Tsuzuki, S.Honmura, T.Kamimura, K.Sasaki, M. Yabuki, K. Nishida, *Method for crushing cell*. US Patent 6524737 (2003).
-